

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026894

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl. C25C 3/34
 B09B 3/00
 C25C 3/36
 C25C 7/06

(21)Application number : 11-198277

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 13.07.1999

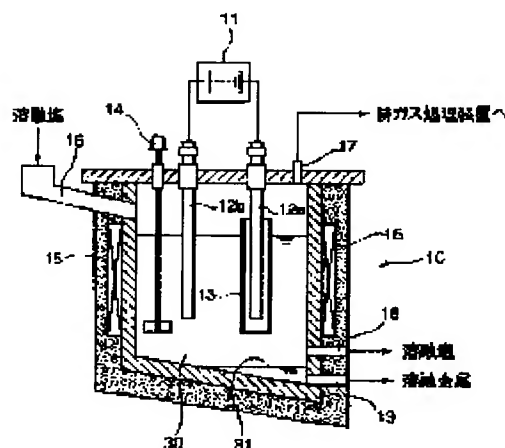
(72)Inventor : UMETSU YOSHIKI
 SHINAGAWA TAKUYA
 NAKAHARA KEISUKE
 YAMAMOTO HIROSHI

(54) TREATMENT OF SALTS CONTAINING HEAVY METAL AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To execute the treatment of salts containing heavy metals without requiring the manipulation to increase the amount of the salts with a device which can be simplified by impressing DC voltage between electrodes disposed in the molten salt containing the heavy metals, maintaining the temperature of the molten salt at a temperature range above the melting point of the heavy metals to be deposited and separating the deposited heavy metals and the salts in a molten state.

SOLUTION: The molten salt charged from a molten salt supply port 16 is heated by a heating means 15 and is held at the prescribed temperature within 500 to 1100° C. The DC voltage corresponding to the electrolytic potential at which the heavy metals to be removed deposit is impressed between the anode 12a and the cathode 12b. The heavy metal ions are moved toward the cathode 12b by this impression and are deposited in the form of the metals on its surface. The deposited heavy metal are in the molten state and, therefore, settle and accumulate on the bottom of an electrolytic cell 10. After the heavy metal concentration in the molten salt is lowered down to a prescribed value or below, the molten salt is withdrawn and recovered from a molten salt discharge port 18 and the deposited heavy metals 31 from a metal discharge port 19.



(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-26894
(P2001-26894A)

(43)公開日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 2 5 C 3/34		C 2 5 C 3/34	B 4 D 0 0 4 A 4 K 0 5 8
B 0 9 B 3/00	Z A B	3/36 7/06	3 0 2
C 2 5 C 3/36		B 0 9 B 3/00	Z A B
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-198277

(22)出願日 平成11年7月13日(1999.7.13)

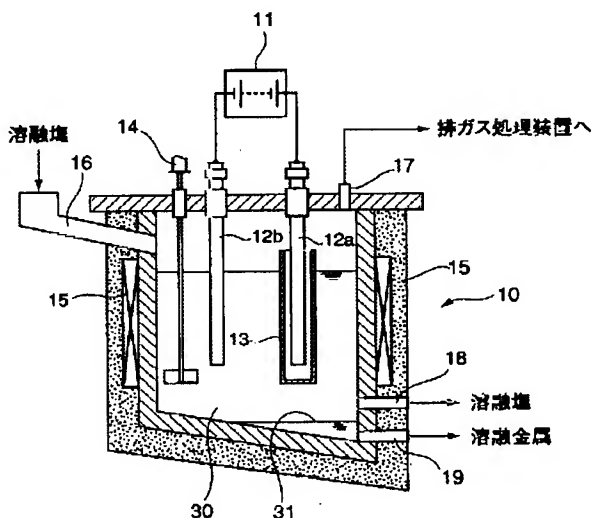
(71)出願人 000004123
日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(72)発明者 梅津 良昭
宮城県仙台市泉区寺岡一丁目10-24
(72)発明者 品川 拓也
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72)発明者 中原 啓介
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(74)代理人 10009/272
弁理士 高野 茂
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重金属を含む塩類の処理方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】 処理する塩類を増量させる操作を行う必要がなく、処理装置の構成を簡素化することが可能な、重金属を含む塩類の処理方法を提供すること。

【解決手段】 重金属を含む熔融塩中に設けた電極間に直流電圧を印加して陰極に重金属を析出させる方法であって、電解槽10内の熔融塩30の温度を、析出させる重金属の融点以上の温度範囲に保ち、析出した重金属31と熔融塩30を熔融状態で分離する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重金属を含む熔融塩中に設けた電極間に直流電圧を印加して陰極に重金属を析出させる方法であって、前記熔融塩の温度を、析出させる重金属の融点以上の温度範囲に保ち、析出した重金属と塩類を熔融状態で分離することを特徴とする重金属を含む塩類の処理方法。

【請求項2】 印加電圧を段階的に上げて各印加電圧毎に電解を行い、それぞれの段階の電解によって析出した重金属を個別に分離することを特徴とする請求項1に記載の重金属を含む塩類の処理方法。

【請求項3】 重金属を含む熔融塩の温度が500℃～1100℃の範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の重金属を含む塩類の処理方法。

【請求項4】 陽極及び陰極と、この両極間に直流電圧を印加する直流電源装置と、攪拌手段を備えた電解槽を有することを特徴とする重金属を含む塩類の処理装置。

【請求項5】 攪拌手段が電解槽に挿入された電極に回転機構が設けられた構成によるものであることを特徴とする請求項4に記載の重金属を含む塩類の処理装置。

【請求項6】 電解槽の内壁に陰極を設けたことを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の重金属を含む塩類の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重金属を含む塩類から重金属を除去して無害化する処理技術に関する。

【0002】

【従来の技術】都市ごみや産業廃棄物などを焼却した際に発生する焼却残渣の多くは埋め立て処分されているが、埋め立て地の確保が困難になるにしたがって、その減容化が要望されてきた。又、焼却残渣のうち、焼却炉から飛散して集塵機で捕集された灰（焼却飛灰）には鉛やカドミウムなどの有害な重金属が含まれているので、その廃棄処分に際しては、重金属を無害化する処理をしなければならない。このため、近年、焼却残渣の減容化と無害化を同時に行うことができる方法として、焼却残渣を熔融する処理が行われている。

【0003】この焼却残渣を熔融する処理技術として、電気抵抗式の熔融炉や誘導加熱式の熔融炉を使用する方法がある。例えば、電気抵抗式の熔融炉を使用する方法においては、炉内に焼却残渣の熔融物を滞留させておき、この熔融物に通電して加熱しながら、その上に焼却残渣を装入して熔融させる。この際、焼却飛灰には塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウムなどの塩類が多量に含まれているので、炉内においては、上記熔融物が滞留している間に、その成分が分離し、比重差によって熔融スラグの層と熔融塩の層が生成する。そして、熔融物の排出に際しては、熔融塩と熔融スラグの分別排出が行われる。

【0004】このようにして排出された熔融物のうち、熔融スラグは、固化されたのち、骨材などとして利用されたり、埋め立て処分されたりする。しかし、熔融塩には焼却飛灰に含まれていた重金属が水溶性の形態で含まれているので、その処分に際しては、再び、無害化処理をしなければならない。

【0005】このような塩類の無害化処理を行う従来技術としては、特開昭60-61087号公報に記載された方法がある。この方法においては、熔融炉から排出された塩類を水に溶解し、その水溶液を調製する。そして、この水溶液に苛性ソーダを加えてアルカリ性にした後、キレート剤を加えて微量の重金属をも沈殿させ、これを濾過して重金属を含む沈殿物を分離し、除去する。一方、重金属が除去された水溶液については、冷却操作及び蒸発操作による晶析処理が行われ、溶解している塩類の取り出しが行われる。

【0006】又、別の処理技術においては、熔融炉から排出された塩類を水溶液にした後、この水溶液を電解して重金属を析出させる除去方法が示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来技術においては、熔融炉から排出された塩類に水を加えて水溶液にしてしまうので、処理量が増大し設備が大型になる。又、重金属を除去した後の水溶液の処分に際し、水溶液中の塩類を取り出さなければならないので、晶析操作を行わなければならない。このため、晶析装置、濾過装置などの装置をも備える必要があり、設備全体が非常に複雑になる。又、さらに、多量の動力や副資材が消費される。

【0008】本発明は、処理する塩類を増量させる操作を行う必要がなく、処理装置の構成を簡素化することが可能な、重金属を含む塩類の処理方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題は次の発明により解決される。

【0010】第1の発明は、重金属を含む熔融塩中に設けた電極間に直流電圧を印加して陰極に重金属を析出させる方法であって、前記熔融塩の温度を、析出させる重金属の融点以上の温度範囲に保ち、析出した重金属と塩類を熔融状態で分離することを特徴とする重金属を含む塩類の処理方法である。

【0011】この発明においては、熔融塩をそのままの状態 で電解して重金属を除去するので、処理量が増加することはない。このため、処理装置が小型化される。又、電解処理を行うだけで、重金属を析出させることができるので、処理工程が極めて簡素である。又、析出した重金属が熔融状態であり、重金属と塩類を比重差によって分離することができるので、沈降法による2層分離などの簡易な方法によって重金属と塩類を分離すること

ができる。

【0012】第2の発明は、第1の発明において、印加電圧を段階的に上げて各印加電圧毎に電解を行い、それぞれの段階の電解によって析出した重金属を個別に分離することを特徴とする重金属を含む塩類の処理方法である。

【0013】この発明によれば、印加電圧を段階的に上げ、各印加電圧毎の電解を行うことにより、複数の重金属を含む溶融塩から各重金属をそれぞれ別々に分離することができる。すなわち、第1段の電解においては、印加電圧を固有電解電位が最も貴なる重金属の電解電位に対応する値に設定して電解を行い、最も貴なる重金属を析出させて溶融塩から分離する。次いで、印加電圧を固有電解電位が次に貴なる重金属の電解電位に対応する値にして電解を行い、その重金属を析出させて溶融塩から分離する。以後、印加電圧を、順次、固有電解電位が貴なる重金属の電解電位に対応する値にして電解を行い、析出した重金属をそれぞれ分別して回収する。

【0014】第3の発明は、第1の発明又は第2の発明において、重金属を含む溶融塩の温度が500℃～1100℃の範囲内であることを特徴とする重金属を含む塩類の処理方法である。

【0015】都市ごみ焼却残渣を溶融した際に排出される溶融塩は、主としてNaCl、KCl、CaCl₂などの塩化物よりなる混合物であり、その融点は約500～800℃である。又、上記の溶融塩に含まれる重金属は、銅、鉛、カドミウム、亜鉛などであるが、これらの重金属の塩化物は融点が約300～600℃である。又、この塩化物を電解した際に析出する金属の融点は約300℃～1100℃である。

【0016】一方、主たる塩類であるNaCl、KCl、CaCl₂の沸点は約1400℃～1600℃以上である。このため、溶融塩を500～1100℃の温度範囲で処理すれば、塩類及び析出した重金属を共に溶融状態に保つことができる。このようにして、塩類及び析出した重金属が溶融状態に保たれるので、重金属と塩類の分離が容易である。

【0017】第4の発明は、陽極及び陰極と、この両極間に直流電流を印加する直流電源装置と、攪拌手段を備えた電解槽を有することを特徴とする重金属を含む塩類の処理装置である。

【0018】この発明においては、攪拌手段を備えているので、重金属イオンの移動が速やかに行われ、重金属の析出が効率よく行われる。

【0019】第5の発明は、第4の発明において、攪拌手段が電解槽に挿入された電極に回転機構が設けられた構成によるものであることを特徴とする重金属を含む塩類の処理装置である。

【0020】この発明においては、電極が攪拌機能をも有しているので、専用の攪拌手段を備える必要がなく、

電解槽が簡素化される。

【0021】第6の発明は、第4の発明又は第5の発明において、電解槽の内壁に陰極を設けたことを特徴とする重金属を含む塩類の処理装置である。

【0022】この発明においては、陰極の面積を大幅に広げることができるので、重金属を速やかに析出させることができ、溶融塩の電解を効率よく行うことができる。

【0023】

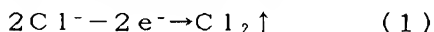
【発明の実施の形態】図1は本発明の実施の形態に係る一例を示す概略の縦断面図である。図1において、10は電解槽、11は直流電源装置、12aは陽極、12bは陰極である。電解槽10は密閉型構造になっており、その内壁は溶融塩に対して耐食性を有する炭素材で形成されている。電極12a、12bも炭素材で形成されている。又、電解槽10は、その外壁面に電気加熱或いは誘導加熱などによる加熱手段15が設けられており、槽内の溶融塩を加熱し、所定温度に保持することができるようになっている。

【0024】そして、電解槽10には槽内の塩類を攪拌する手段として攪拌機14が設けられている。なお、攪拌手段としては、窒素ガスなどの非酸化性ガスを用いるバブリング装置であってもよい。図中、13は隔壁であり、陽極12aを囲んで配置され、セラミックスなどよりなる多孔質物質で形成されている。この隔壁13は、電解により析出した金属と陽極12aとの接触により、析出金属が再びイオン化されるのを防ぐために設けられている。又、図中、30は溶融塩、31は析出した溶融金属を示す。

【0025】上記の構成の装置による溶融塩の処理は次のように行う。溶融塩供給口16から溶融塩を装入し、必要に応じて攪拌機14を起動して攪拌しながら、溶融塩を加熱手段15により加熱して500℃～1100℃の範囲内の所定温度に保持する。次いで、直流電源装置11から給電を行い、電極12a、12b間に除去対象の重金属が析出する電解電位に対応する直流電圧を印加する。この直流電圧の印加によって、重金イオンが陰極12bに向かって移動し、陰極12bの表面に金属となって析出する。析出した重金属は溶融状態になっているので、沈降して電解槽10の底部に溜まる。

【0026】上記のようにして電解を継続し、溶融塩中の重金属濃度を所定値以下まで低減した後、溶融塩排出口18から溶融塩の抜き出しを行う。又、析出した溶融金属31は金属排出口19から抜き出し、モールドに受け、インゴットにして回収する。

【0027】そして、上記の電解時には、次式のように、陽極12aの表面から塩素ガスが発生するので、排ガスを抜き出して排ガス処理装置へ送り、塩素ガスを苛性ソーダ溶液に吸収させる。



【0028】図2は本発明の実施の形態に係る他の例を示す概略の縦断面図である。図2において、図1と同じ構成に係る部分については、同一の符号を付し説明を省略する。この処理装置においては、電解槽に挿入された陰極12bが回転可能に構成されており、熔融塩を攪拌する機能をも兼ね備えている。すなわち、陰極12bは直流電源装置11に接続されると共に、モータ20により回転可能な構造になっている。又、陰極12bにはリブなどによる凸部が設けられており、攪拌翼の機能を有する形状に形成されている。

【0029】図3は本発明の実施の形態に係るさらに他の例を示す概略の縦断面図である。図3において、図1と同じ構成に係る部分については、同一の符号を付し説明を省略する。この処理装置においては、電解槽10の内壁が直流電源装置11に接続されており、電解槽10の内壁が陰極12bになっている。陰極12bは電解槽10の側壁内面の全周或いは特定部分に設けられている。この処理装置を使用すれば、重金属が析出する陰極の表面積が非常に広いので、重金属を速やかに析出させることができる。このため、熔融塩の電解を効率よく行うことができる。

【0030】なお、電解槽10の内壁を形成する材料が炭素材などの導電性材料ではなく、例えば、セラミックスなどである場合には、電解槽10の内面の全面或いは特定部分に、炭素材などの導電性材料よりなる陰極を設ければ、上記同様の効果を得ることができる。

【0031】又、上記の説明においては、1基の電解槽を使用するバッチ方式の処理操作についての記述を行ったが、熔融塩の処理量が多量の場合には、複数基の電解槽を直列に連結した装置を使用し、熔融塩を連続的に装入する処理を行うこともできる。

【0032】

【実施例】（実施例1）図3と同様の構成による処理装置を使用し、重金属を含む塩類の無害化処理を行った試験結果について説明する。この試験に供した塩類は都市ごみの焼却残渣（焼却灰と飛灰を混合）を熔融処理した

溶出試験結果

成分	実施例1	実施例2
Pb	0.01mg/l 未満	0.01mg/l 未満
Cd	0.01mg/l 未満	0.01mg/l 未満

【0038】（実施例2）この試験においては、電解槽に備えた石英ガラス製の攪拌翼を200rpmで回転して熔融塩を攪拌した。他の条件は実施例1と同じにした。この条件による電解処理の経過に伴って低下する熔融塩中のPb濃度の推移を図4に示す。この図により明らかのように、実施例2においては、実施例1場合に比べて、Pb濃度の低下速度が大きく、Pbの除去処理が短時間で効率良く行われた。実施例2と実施例1の試験条件の相違は、熔融塩を攪拌することの有無だけである

際に熔融炉内に生成した塩類を採取したものであった。この塩類の分析値を表1に示す。この塩類は、主たる組成物がNaCl、KCl、CaCl₂であり、埋め立て基準に基づく規制値が設けられている重金属としては、Pbが含まれていた。又、これ以外の重金属としては、Znが含まれていた。

【0033】

【表1】

供試塩の組成

成分	濃度
Ca	11%
Na	16%
K	12%
Cl	55%
Pb	0.043%
Zn	0.17%

【0034】使用した電解槽は、カーボン製で、内径が150mmの円筒型のものであった。電極は10mmのカーボン棒を挿入して陽極とし、電解槽の内壁を陰極とした。

【0035】この電解槽に上記の塩類を約3.0kg入れ、ヒーターで700℃に加熱し熔融させた。そして、両極間に2.0Vの電圧を印可して電解処理を実施し、PbとZnと一緒に析出するようにした。

【0036】この条件で120分間の電解を行った後、電解槽の底に沈降した重金属を抜き出したところ、主として鉛と亜鉛よりなる混合物が約1.7g回収された。そして、重金属が除去された塩類について環境庁告示13号に基づく溶出試験を実施したところ、その結果は表2に示す通りであった。この表に示すように、処理後の塩類は、Pbの濃度が規制値を下回っており、埋立基準を満たす状態まで無害化されていた。なお、電解処理の経過に伴って低下する熔融塩中のPb濃度の推移を図4に示す。

【0037】

【表2】

ので、実施例2による好結果は電解中に熔融塩を攪拌することによってもたらされたものであることは明らかである。

【0039】そして、45分間の電解処理を行った後の塩類について、環境庁告示13号に基づく溶出試験を実施した結果は表2に示す通りであり実施例1の場合と同様に、重金属濃度が規制値を下回っており、埋立基準を満たす状態まで無害化されていた。

【0040】

【発明の効果】本発明に係る処理方法は、熔融塩に直流電圧を印加して重金属を析出させる方法であり、熔融塩をそのままの状態で行うので、処理量が増加することなく、処理装置が小型化される。そして、この電解に際しては、熔融塩の温度を、析出させる重金属の融点以上にするので、析出した重金属と塩類を比重差によって容易に沈降分離することができる。

【0041】又、印加電圧を段階的に上げて各印加電圧毎に電解を行うことにより、それぞれの段階の電解によって析出した重金属を個別に分離することができる。

【0042】さらに、本発明に係る処理装置においては、攪拌手段を設けることにより、重金属イオンの移動が速やかに行われ、重金属の析出が効率よく行われる。

【0043】又、電極に回転機構が設けることにより、専用の攪拌手段を備える必要がなく、電解槽が簡素化される。

【0044】又、電解槽の内壁に陰極を設けることにより、重金属が析出する面積を大幅に広くすることができる。このため、重金属を速やかに析出させることができ、熔融塩の電解を効率よく行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る一例を示す概略の縦

断面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る他の例を示す概略の縦断面図である。

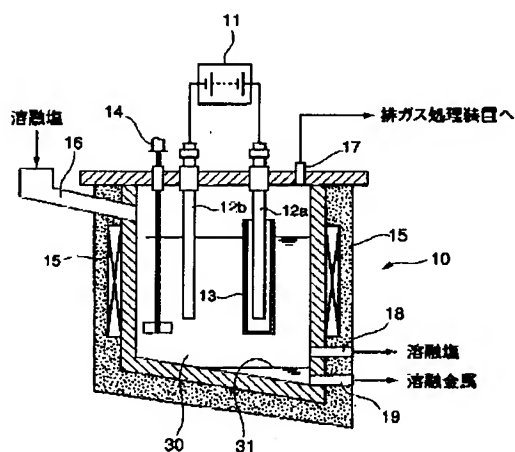
【図3】本発明の実施の形態に係るさらに他の例を示す概略の縦断面図である。

【図4】電解処理の経過に伴って低下するPb濃度の推移を示す図である。

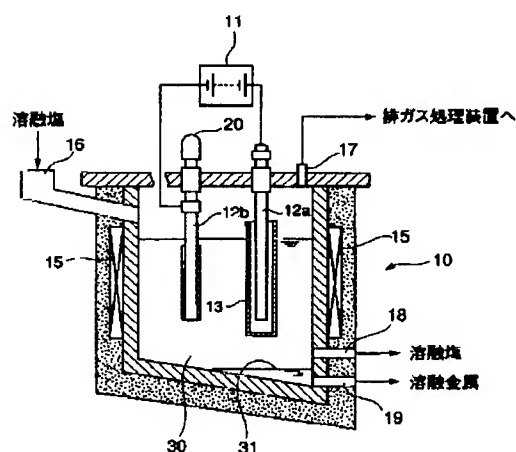
【符号の説明】

- 10 電解槽
- 11 直流電源装置
- 12a 陽極
- 12b 陰極
- 13 隔壁
- 14 攪拌機
- 15 加熱手段
- 16 熔融塩供給口
- 17 排ガス排出口
- 18 熔融塩排出口
- 19 金属排出口
- 20 モータ
- 30 熔融塩
- 31 析出した熔融金属

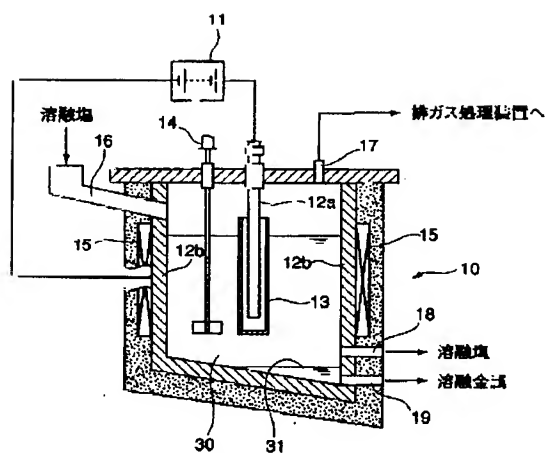
【図1】



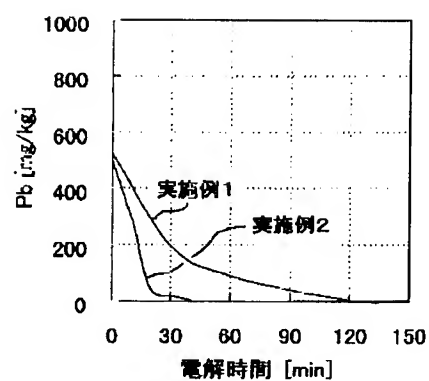
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 25 C 7/06

識別記号

3 0 2

F I

B 0 9 B 3/00

(参考)

3 0 3 L

(72)発明者 山本 浩

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

F ターム(参考) 4D004 AA36 AA37 AB03 BA02 CA15

CA29 CA44 CB02 CB50 DA02

DA03 DA06 DA20

4K058 AA21 BA21 BA24 BA25 BA27

CB03 CB17 CB26 DD02 DD06

DD13 DD17 EB01 EB12